

УДК 543-43+546.123+543.422

Для цитирования: Аналитика и контроль. 2015. Т. 19, № 2. С. 161-168

DOI: 10.15826/analitika.2015.19.2.006

Фотометрическое редокс-определение оксоформ галогенов с использованием метиленового голубого

Е.В. Наянова, Е.В. Елипашева, Г.М. Сергеев*, В.П. Сергеева

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
Химический факультет, Российская Федерация, 603950, ГСП-20, Нижний Новгород, пр.
Гагарина, 23

*Адрес для переписки: Сергеев Геннадий Михайлович, E-mail: GenMich@rambler.ru

Поступила в редакцию 5 марта 2015 г., после исправления – 28 мая 2015 г.

На основании расчетов диаграмм Пурбе («E – pH») установлены доминирующие редокс-реакции оксоформ хлора, брома и иода в оптимальных условиях их фотометрического определения. Показано, что в кислых средах (pH = 0-5) окислительная способность оксогалогенов убывает в следующей последовательности: $\text{IO}_3^- > \text{HIO}_4 \approx \text{BrO}_3^- > \text{HClO} \approx \text{HClO}_2 \approx \text{ClO}_3^- > \text{ClO}_4^-$. Соотношение между параметром α (относительное количество вступившего в реакцию метиленового голубого) и концентрацией (C) оксоформы галогена в определенном диапазоне его содержания описывается уравнением градуировочной функции: $\alpha = (a \pm \Delta a) \cdot C + (b \pm \Delta b)$. Коэффициенты линейных корреляций составляют 0.97-0.99. Объяснено изменение характера градуировочных функций в области концентраций 0.7-0.9 мг/л оксоформ хлора и брома, для оксоанионов иода – при содержании большем $1 \cdot 10^{-2}$ мг/л. Отмечено, что лишь для оксохлорпроизводных редокс-реакции не сопровождаются конкурирующими процессами. Экспериментально подтверждено образование в результате окислительной деструкции метиленового голубого ряда органических соединений, которые со временем разрушаются до неорганических веществ. Рассчитаны пределы обнаружения оксоформ галогенов. Выполнен анализ питьевой воды централизованного водоснабжения, содержащей гипохлорит- и хлорит-ионы. Установлена концентрация бромат- и иодат-ионов в образцах бутилированной воды. Правильность результатов анализа подтверждена способом добавок. Чувствительность и избирательность фотометрического редокс-определения оксоанионов хлора, брома и иода превосходят аналогичные аналитические характеристики известных фотометрических методик.

Ключевые слова: оксоформы галогенов, фотометрическое определение, метиленовый голубой.

For citation: *Analitika i kontrol'* [Analytics and Control], 2015, vol. 19, no. 2, pp. 161-168

DOI: 10.15826/analitika. 2015.19.2.006

Photometric redox determination of halogens oxoforms using methylene blue

E.V. Nayanova, E.V. Elipasheva, G.M. Sergeev*, V.P. Sergeeva

Department of Chemistry, Lobachevsky State University, pr. Gagarin, 23, Nizhny Novgorod,
603950, Russian Federation

*Corresponding author: Gennadii M. Sergeev, E-mail: GenMich@rambler.ru

Submitted 5 March 2015, received in revised form 28 May 2015

The dominant redox reactions oxoform chlorine, bromine and iodine in the optimal conditions of their photometric definitions were established on the basis of calculations of «E – pH» diagrams (Pourbaix diagrams). It was shown that the oxidizing ability of oxohalogen in acidic media (pH = 0-5) decreased in the following order $\text{IO}_3^- > \text{HIO}_4 \approx \text{BrO}_3^- > \text{HClO} \approx \text{HClO}_2 \approx \text{ClO}_3^- > \text{ClO}_4^-$. The relationship between the parameter α and concentration (C) of halogen oxoform in a certain range of its contents described by the equation of the calibration curve: $\alpha = (a \pm \Delta a) \cdot C + (b \pm \Delta b)$. The linear correlation coefficients are 0.97-0.99. The changing nature of the calibration curve in the concentration range 0.7-0.9 mg/l for chlorine and bromine oxoform and for iodine oxoanions containing more $1 \cdot 10^{-2}$ mg/l were explained. It was noted that only redox-reactions involving oxochlorine anions were not accompanied by competing processes. Forming of some organic compounds as a result of methylene blue oxidative destruction, which eventually are destructed to inorganic substances was confirmed. Detection limits oxoform halogens were calculated. Concentration of hypochlorite and chlorite ions in tap drinking water and contents of bromat- and iodate- ions in bottled water

samples were determined. Accuracy of determination results was confirmed by addition method. The sensitivity and selectivity of the photometric redox determination of chlorine, bromine and iodine oxoanions are better than analytical characteristics of similar known photometric methods.

Keywords: oxoforms of halogens, photometric determination, methylene blue.

Введение

Содержание токсичных оксоформ хлора и брома регламентируется во многих экологически малозащищенных объектах, в том числе в питьевой воде [1]. Величины ПДК [2] равны соответственно (мг/л): для ClO^- (0.3-0.5); ClO_2^- (0.2); ClO_3^- (20); ClO_4^- (5); BrO_3^- (0.01). В воде могут присутствовать биологически активные IO_3^- и IO_4^- -ионы, избыточное поступление которых в организм нежелательно.

Существуют многочисленные химические и инструментальные методы определения окислителей, содержащих галоген [1, 3-6]. Вместе с тем востребованными для лабораторий любого уровня являются способы фотометрического контроля указанных аналитов с применением высокочувствительных и избирательных реагентов. Рекомендуемые в литературе [7-9] фотометрические методики определения оксоформ галогенов не унифицированы по отношению к фотометрическому реагенту и не обеспечивают требуемых характеристик чувствительности и избирательности. Интерес к деструктивным индикаторам, в том числе к метиленовому голубому, обусловлен резким изменением окраски при взаимодействии с оксоанионами галогенов.

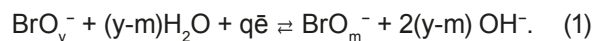
Целью настоящей работы являлось теоретическое обоснование и оценка предельных возможностей фотометрического редокс-определения оксоформ хлора, брома, иода с применением метиленового голубого.

Диаграммы Пурбе («E – pH») для оксоформ хлора, брома, иода и метиленового голубого

Общий подход к описанию редокс-равновесий кислотообразующих элементов изложен нами в работе [10], в которой приведены формульный аппарат и диаграммы Пурбе («E – pH») для редокс-систем, содержащих молекулярные и анионные формы кислот HClO , HClO_2 , HClO_3 и HClO_4 . Аналогично могут быть получены уравнения, связывающие величину формального электродного потенциала (E_{pH}) и значение pH, в условиях существования различных форм кислот брома (HBr , HBrO и HBrO_3) и иода (HI , HIO , HIO_3 и HIO_4).

Бромсодержащие редокс-системы представляют собой восстановленную и окисленную формы брома, образующие соответствующие кислоты: HBr (HBrO) и HBrO_3 . Возможность окисления BrO_3^- -ионов до пербромата не рассматривали, поскольку существует высокий активационный барьер между степенями окисления брома +5 и +7. Такой процесс не реализуется даже при действии персульфата ($E^\circ = 2.08 \text{ В}$).

В общем случае для восстановленных (HBrO_m) и окисленных (HBrO_y) форм:



Уравнение (1) является обобщающим для следующих редокс-реакций:

с участием Br^- -ионов [11]

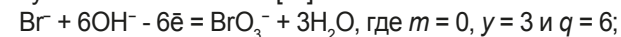


Таблица 1

Доминирующие реакции восстановления оксоформ хлора, брома и иода – окислителей метиленового голубого

Оксоанионы	pK кислот	Доминирующие редокс-реакции (кислотность среды)	E_{pH} , В
Гипохлорит	HClO (7.5)	$\text{HClO} + \text{H}^+ + \bar{e} = \frac{1}{2} \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}$ (1 М H_2SO_4)	1.2
Хлорит	HClO_2 (2.0)	$\text{HClO}_2 + 3\text{H}^+ + 4\bar{e} = \text{Cl}^- + 2\text{H}_2\text{O}$ (1 М H_2SO_4) $\text{ClO}_2^- + 3\text{H}^+ + 2\bar{e} = \text{HClO} + \text{H}_2\text{O}$ (pH = 5 – 6)	1.4 1.3 - 1.2
Хлорат	HClO_3 (~0)	$\text{ClO}_3^- + 6\text{H}^+ + 6\bar{e} = \text{Cl}^- + 3\text{H}_2\text{O}$ (1 М HCl)	1.3
Перхлорат	HClO_4 (-9)	$\text{ClO}_4^- + 2\text{H}^+ + 2\bar{e} = \text{ClO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$ (pH = 2 – 3)	0.8 - 0.6
Бромат	HBrO_3 (0.70)	$\text{BrO}_3^- + 6\text{H}^+ + 6\bar{e} = \text{Br}^- + 3\text{H}_2\text{O}$ (pH = 2 – 3)	1.3 - 1.2
Иодат	HIO_3 (0.77)	$\text{IO}_3^- + 6\text{H}^+ + 6\bar{e} = \text{I}^- + 3\text{H}_2\text{O}$ (1 М H_2SO_4)	1.3
Периодат	HIO_4 (1.64)	$\text{HIO}_4 + 7\text{H}^+ + 8\bar{e} = \text{I}^- + 4\text{H}_2\text{O}$ (1 М H_2SO_4)	1.3

если в реакции участвуют BrO^- ионы [11]. то $\text{BrO}^- + 4\text{OH}^- - 4e^- = \text{BrO}_3^- + 3\text{H}_2\text{O}$, где $m = 1$, $y = 3$, $q = 4$.

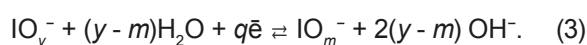
Таким образом, для уравнения (1) $m = 0$ и 1, стехиометрический коэффициент при указании числа моль OH^- -ионов равен $2(y - m)$ и отвечает значению $(y - m)$ H_2O , $y = 3$ для всех вышеприведенных реакций.

В условиях существования различных форм кислот

$$E_{\text{pH}} = E^0 + \frac{0.059}{q} \lg \frac{K_y}{K_m} + \frac{2(m - y)}{q} \cdot 0.059 \text{pH}, \quad (2)$$

где K_y – константа кислотности ($2 \cdot 10^{-2}$) для HBrO_3 , K_m – константа кислотности ($2 \cdot 10^{-9}$) для HBrO .

Общие схемы взаимодействий в редокс-системах применительно к оксоанионам иода могут быть представлены следующим образом:



Уравнение для вычисления формального редокс-потенциала аналогично уравнению (2), в котором K_y – константа кислотности ($2.3 \cdot 10^{-2}$) для HIO_4 ; K_m – константы кислотности, равные $1 \cdot 10^{-11}$ (HI), $2.3 \cdot 10^{-11}$ (HIO) и $1.7 \cdot 10^{-1}$ (HIO_3).

На основании расчетов диаграмм Пурбе (рис. 1) нами установлено, что в кислых средах ($\text{pH} = 0 - 5$) окислительная способность оксогалогенов убывает в следующей последовательности:



Доминирующие реакции восстановления оксоформ хлора, брома и иода в принятых нами условиях эксперимента приведены в табл. 1.

Значение формального электродного потенциала (E_{pH}) метиленового голубого (МГ) в зависимости от концентрации H^+ -ионов [12] описывается уравнением:

$$E_{\text{pH}} = E^0 + (RT/2F) \ln ([\text{H}^+]^3 + K_1[\text{H}^+]^2 + K_1 \cdot K_2[\text{H}^+]), \quad (4)$$

где E^0 – стандартный электродный потенциал (0.54 В при $\text{pH} = 0$); K_1 и K_2 – константы протонирования аминогрупп МГ (значения $\text{p}K_1$ и $\text{p}K_2$ равны соответственно 4.58 и 5.85). Это уравнение удовлетворяет данным, согласно которым при низких значениях pH (меньше 5) тангенс угла наклона зависимости $E_{\text{pH}} = f(\text{pH})$ составляет -0.09 В/рН , а при $\text{pH} > 5$: -0.04 В/рН . При $\text{pH} = 7$ значение $E_{\text{pH}} = 0.011 \text{ В}$ (рис. 2).

Экспериментальная часть

Применяемый в работе метиленовый голубой (реактив квалификации «ч.д.а.») был очищен от метилированных тиазинов экстракцией последних из щелочных сред (0.1 М NaOH) дихлорэтаном, а затем дважды перекристаллизован из водно-этанольного (1:1) раствора и высушен на воздухе. Он содержал 70 % мас. восстановленных и 30 % окисленных форм, концентрацию которых определяли титриметрически и фотометрически. Спектры поглощения растворов МГ различной кислотности со-

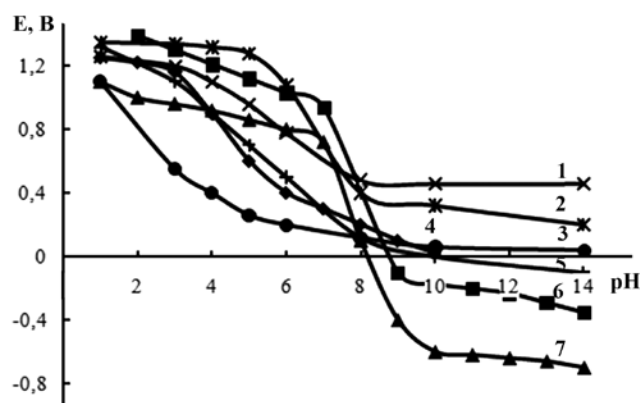


Рис. 1. Диаграммы « $E - \text{pH}$ » для редокс-систем, содержащих оксоформы хлора, брома и иода: 1 – HClO ; 2 – HClO_2 ; 3 – HClO_4 ; 4 – HClO_3 ; 5 – HBrO_3 ; 6 – HIO_3 ; 7 – HIO_4

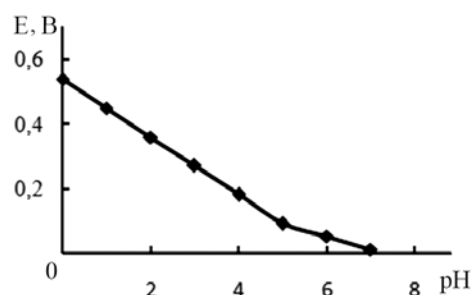


Рис. 2. Диаграмма « $E - \text{pH}$ » для растворов метиленового голубого

ответствовали литературным данным [13, 14]. Исходный $2.5 \cdot 10^{-4} \text{ М}$ раствор МГ, который хранили в темной посуде при $5 - 10^\circ \text{C}$ не более трех дней, перед проведением эксперимента разбавляли бидистиллятом; его концентрация в реакционных смесях составляла $5 \cdot 10^{-5} \text{ М}$ и оставалась постоянной.

Использовали концентрированные растворы H_2SO_4 и HCl квалификации «х.ч.» и следующие оксосоединения галогенов: NaClO («ч.д.а.»), NaClO_2 («х.ч.»), KClO_3 («ч.д.а.»), NaClO_4 («х.ч.»), KBrO_3 («ос.ч.»), KIO_3 («ос.ч.»), KIO_4 («х.ч.»). Концентрацию первичных стандартных растворов аналитов уточняли по известным методикам [15].

Оптическую плотность фотометрируемых растворов измеряли на спектрофотометре «СФ-46». В качестве раствора сравнения использовали контрольную пробу, не содержащую оксогалогенов. Значение pH контролировали с помощью pH -метр-милливольтметра « pH-121 ».

Методика фотометрического редокс-определения оксогалогенов по реакции с метиленовым голубым

Условия определения оксоанионов хлора, брома и иода представлены в табл. 2. Использовали герметично закрывающиеся стеклянные бюксы, вместимостью 10-15 мл, в которые помещали 8 мл стандартного раствора, содержащего определяемый оксогалоген (для получения градуировочных зависимостей) или анализируемой пробы; затем 2 мл $2.5 \cdot 10^{-4} \text{ М}$ раство-

Таблица 2

Пределы обнаружения ($C_{\text{мин}}$), условия и диапазоны фотометрического редокс-определения оксоанионов хлора, брома и иода с метиленовым голубым ($n = 5$; $P = 0.95$)

Формы аналитов ($C_{\text{мин}}$, мг/л)	Условия определения	Диапазоны концентраций, мг/л	Параметры градуировочных зависимостей*	
			$a \pm \Delta a$	$b \pm \Delta b$
Хлорит HClO_2 ($3 \cdot 10^{-2}$)	pH = 5 – 6 (HCl) $\lambda = 600$ нм	0.07 – 0.7 0.7 – 2	0.1 ± 0.01 $(3.5 \pm 0.2) \cdot 10^{-2}$	- $(5.2 \pm 0.4) \cdot 10^{-2}$
	1M H_2SO_4 $\lambda = 670$ нм	0.07 – 0.7 0.7 – 2	$(9.6 \pm 0.7) \cdot 10^{-2}$ $(2.0 \pm 0.1) \cdot 10^{-2}$	- $(8.2 \pm 0.6) \cdot 10^{-2}$
Гипохлорит HClO ($3 \cdot 10^{-2}$)	1 M H_2SO_4 $\lambda = 670$ нм	0.08 – 0.9 0.9 – 2	$(8.3 \pm 0.5) \cdot 10^{-2}$ $(4.1 \pm 0.2) \cdot 10^{-2}$	- $(3.8 \pm 0.3) \cdot 10^{-2}$
Хлорат ClO_3^- ($5 \cdot 10^{-2}$)	1M HCl $\lambda = 670$ нм	0.1 – 0.9 0.9 – 2.0	$(1.02 \pm 0.02) \cdot 10^{-1}$ $(4.2 \pm 0.1) \cdot 10^{-2}$	- $-(4.0 \pm 0.2) \cdot 10^{-2}$
Перхлорат ClO_4^- ($3 \cdot 10^{-1}$)	pH = 2.5 (H_2SO_4) $\lambda = 600$ нм	0.5 – 2.0	$(1.00 \pm 0.05) \cdot 10^{-1}$	$-(2.2 \pm 0.2) \cdot 10^{-2}$
Бромат BrO_3^- ($4 \cdot 10^{-4}$)	pH = 2.5 (H_2SO_4) $\lambda = 600$ нм	$(1 - 10) \cdot 10^{-3}$ $(1 - 10) \cdot 10^{-2}$	$(3.7 \pm 0.3) \cdot 10^{-2}$ $(3.9 \pm 0.4) \cdot 10^{-3}$	- $(3.4 \pm 0.2) \cdot 10^{-1}$
Иодат IO_3^- ($2 \cdot 10^{-4}$)	1 M H_2SO_4 $\lambda = 670$ нм	$(1 - 10) \cdot 10^{-3}$ $(1 - 10) \cdot 10^{-2}$	$(3.1 \pm 0.02) \cdot 10^{-2}$ $(2.4 \pm 0.1) \cdot 10^{-1}$	- $(6.4 \pm 0.5) \cdot 10^{-3}$
Периодат HIO_4 ($5 \cdot 10^{-4}$)	1 M H_2SO_4 $\lambda = 670$ нм	$(1 - 10) \cdot 10^{-3}$ $(1 - 10) \cdot 10^{-2}$	$(3.2 \pm 0.2) \cdot 10^{-2}$ $(4.0 \pm 0.4) \cdot 10^{-3}$	- $(2.8 \pm 0.2) \cdot 10^{-1}$

Примечание: $*a = (a \pm \Delta a) \cdot C + (b \pm \Delta b)$, где $a = \Delta A/A_0$, $\Delta A = A_0 - A_{\text{исс.}}$; C , мг/л.

ра МГ и с помощью микродозатора вводили необходимый объем раствора H_2SO_4 или HCl для создания необходимого значения pH. Интенсивность окраски раствора реакционной смеси закономерно уменьшается с увеличением концентрации окислителя (оксоанионов хлора, брома и иода). Полученный раствор тщательно перемешивали и измеряли его оптическую плотность относительно контрольной пробы. Питievую воду анализировали аналогично, только вместо 8 мл стандартного раствора в бюкс помещали такой же объем исследуемой пробы.

Относительное количество вступившего в реакцию метиленового голубого, подвергающегося окислительной деструкции (обесцвечиванию), оценивали по значению параметра $\alpha = \Delta A/A_0$, где $\Delta A = A_0 - A_{\text{исс.}}$ – разность оптических плотностей контрольной пробы, не содержащей аналита (A_0), и исследуемого раствора ($A_{\text{исс.}}$). Поскольку $A_{\text{исс.}} < A_0$, реализуется принцип дифференциальной фотометрии. Для того, чтобы относительное изменение оптической плотности было наибольшим при незначительном уменьшении (или увеличении) содержания в редокс-системе окислителя, толщина поглощающего слоя составляла 0.3 см (оптимальное значение). Соотношение между параметром α и концентрацией (C) оксоформы галогена (в определенном диапазоне его содержания) описывается уравнением градуировочной функции: $\alpha = (a \pm \Delta a) \cdot C + (b \pm \Delta b)$.

Результаты эксперимента и их обсуждение

Установлено, что изменение характера градуировочных функций в области концентраций 0.7–

0.9 мг/л оксоформ хлора и брома, для оксоанионов иода – при содержании больше $1 \cdot 10^{-2}$ мг/л связано с избыточным (по отношению к стехиометрическому) количеством окислителя (оксогалогена), которое расходуется на «доокисление» продуктов реакций, образовавшихся на начальной стадии. В этом случае окраска «фона» (раствора редокс-индикатора) ослабляется. Поэтому на градуировочных зависимостях (за исключением перхлората) имеются две области концентраций аналитов, которые характеризуются уравнениями градуировочных функций с различными угловыми коэффициентами.

В отличие от оксо соединений хлора и брома, а также периодата, для стабилизации оптической плотности реакционной смеси, содержащей иодат-ионы, требуется не менее 5 минут с момента начала реакции. Вероятно, «заторможенность» процесса объясняется протеканием двух конкурирующих реакций (вторая из которых является кинетически затрудненной) с близкими значениями электродных потенциалов [11].

Основная реакция: $\text{IO}_3^- + 6\text{H}^+ + 6e^- = \text{I}^- + 3\text{H}_2\text{O}$ ($\text{pH} = 1-3$; $E^0 = 1.08$ В); побочный процесс: $\text{I}^- - 2e^- = \text{I}^+$ ($E^0 = 1.03$ В). Окрашенная форма индикатора обесцвечивается продуктом побочной реакции (I^+). Требуется некоторое время для наступления равновесия в реакционной смеси, содержащей IO_3^- , I^- и I^+ -ионы, а также восстановленную и окисленную формы индикатора.

Перхлорат-ионы относятся к наиболее устойчивым оксоанионам хлора, не изменяющим форму нахождения в растворах. В этом случае можно предположить одностадийный процесс его восстановления редокс-индикатором.

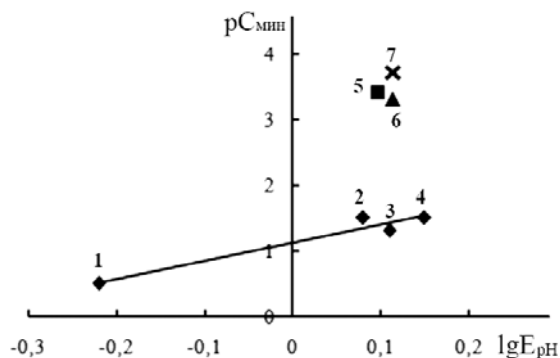


Рис. 3. Зависимость величины предела обнаружения оксогоалогенов (в ед. $\lg C_{\text{мин}}$) от значений формальных электродных потенциалов (билогарифмические координаты): 1 – ClO_4^- ; 2 – HClO ; 3 – ClO_3^- ; 4 – HClO_2 ; 5 – BrO_3^- ; 6 – HIO_4 ; 7 – IO_3^-

Для объяснения реакционной способности оксогоалогенов недостаточно приведенных в табл. 1 значений электродных потенциалов. Для бром- и иодсодержащих оксосоединений формальные электродные потенциалы (~1.3 В) близки к аналогичной характеристике для хлорита (1.4 В), гипохлорита (1.2 В) и хлората (1.3 В). Однако пределы обнаружения первых двух групп из указанных соединений на два порядка меньше по сравнению с хлорпроизводными.

В этой связи следует отметить, что лишь для оксохлорпроизводных ($E_{\text{pH}} = 0.6\text{--}1.4$ В) редокс-реакции не сопровождаются конкурирующими процессами, так как соответствующие значения электродных потенциалов меньше или совпадают с величиной 1.4 В для реакции $\text{Cl}_2 + 2e \leftrightarrow 2\text{Cl}^-$. Поэтому в этом случае конкурирующие процессы термодинамически не обоснованы. Для оксоформ хлора имеет место линейная зависимость предела обнаружения (в ед. $\text{p}C_{\text{мин}}$) от значений формальных электродных потенциалов ($\lg E_{\text{pH}}$) – рис. 3.

На основании экспериментальных данных, подтверждаемых литературными сведениями [11], кроме приведенных в табл. 1 редокс-реакций следует учитывать следующие процессы: $2\text{Br}^- - 2e \leftrightarrow \text{Br}_2$ (1.0 В) и $2\text{I}^- - 2e \leftrightarrow \text{I}_2$ (0.6 В). Образующиеся в

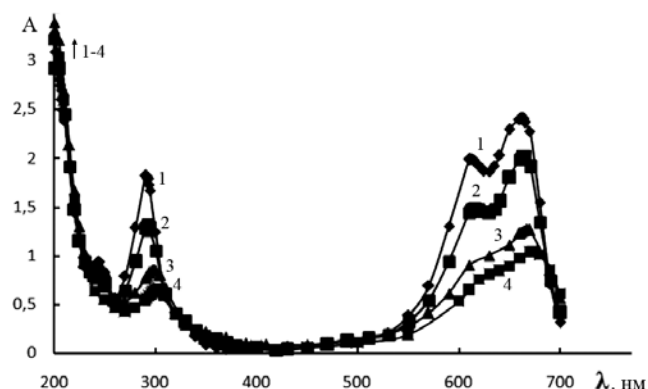


Рис. 4. Изменение со временем оптической плотности растворов реакционной смеси, содержащей $5 \cdot 10^{-5}$ М МГ, бромат калия ($2 \cdot 10^{-3}$ М) и серной кислоты ($\text{pH} = 2.5$): 1 – после смешения реагентов; 2, 3 и 4 соответственно через 2, 6 и 12 дней

результате восстановления бром- и иодсодержащих оксосоединений бромиды и иодиды окисляются теми же реагентами ($E_{\text{pH}} = 1.2\text{--}1.3$ В) до брома и иода. Последние увеличивают степень деструкции красителя.

Известно, что метиленовый голубой подвергается окислительной деструкции при действии некоторых химических реагентов, озона и других окислителей с образованием продуктов деметилирования и деаминирования – диметиланилина, бензола и бензолсульфокислоты, которые со временем превращаются в минеральные формы веществ: Cl^- , NO_3^- и SO_4^{2-} ионы [17–20].

Изученные нами редокс-процессы деструкции МГ не являются исключением из общих закономерностей, установленных ранее. Полученные спектры поглощения (рис. 4) свидетельствуют о том, что деструкция МГ (уменьшение интенсивности характеристических полос поглощения) происходит вследствие образования органических соединений как промежуточных продуктов (рис. 5), которые со временем разрушаются до неорганических веществ (подтверждено качественными реакциями [21]). Кроме вышеприведенных продуктов

Таблица 3

Способы повышения избирательности фотометрического редокс-определения оксогоалогенов при их совместном присутствии

Концентрация кислоты (рН раствора)	Оксогоалогены ($C_{\text{мин}}$, мг/л)	Способы повышения избирательности
1 М H_2SO_4	HClO ($3 \cdot 10^{-2}$) и HClO_2 ($3 \cdot 10^{-2}$) IO_3^- ($2 \cdot 10^{-4}$) и HIO_4 ($5 \cdot 10^{-4}$)	Использование свойства аддитивности оптической плотности (для HClO_2 $\lambda = 670$ нм в среде 1 М раствора H_2SO_4 ; для ClO_2^- $\lambda = 600$ нм при рН = 5–6) кинетические особенности редокс-реакций
1 М HCl	ClO_3^- ($5 \cdot 10^{-2}$)	солянокислая среда
рН = 2 – 3 (H_2SO_4)	ClO_4^- ($3 \cdot 10^{-1}$) и BrO_3^- ($4 \cdot 10^{-4}$)	величины $C_{\text{мин}}$ отличаются на 3 порядка
рН = 5 – 6 (HCl)	ClO_2^- ($3 \cdot 10^{-2}$)	слабокислый раствор ($\lambda = 600$ нм)

Таблица 4

Избирательность фотометрического редокс-определения оксоформ хлора, брома и иода

Аналит (оптимальная кислотность среды)	Сопутствующие оксоформы (допустимое отношение масс)*
HClO (1M H ₂ SO ₄)	HClO ₂ (1:50); ClO ₃ ⁻ , ClO ₄ ⁻ , BrO ₃ ⁻ , IO ₃ ⁻ и HIO ₄ (1:100)
ClO ₂ ⁻ (pH = 5-6)	HClO, ClO ₃ ⁻ , ClO ₄ ⁻ , BrO ₃ ⁻ , IO ₃ ⁻ , IO ₄ ⁻ (1:100)
ClO ₃ ⁻ (1M HCl)	HClO, HClO ₂ , ClO ₄ ⁻ , BrO ₃ ⁻ , HIO ₃ ⁻ , HIO ₄ (1:100)
ClO ₄ ⁻ (pH = 2-3)	HClO, HClO ₂ , ClO ₃ ⁻ , BrO ₃ ⁻ , IO ₃ ⁻ , IO ₄ ⁻ (1:100)
BrO ₃ ⁻ (pH = 2-3)	IO ₃ ⁻ (1:60); HClO, HClO ₂ (1:100); ClO ₃ ⁻ , ClO ₄ ⁻ , IO ₄ ⁻ (1:200)
IO ₃ ⁻ (1M H ₂ SO ₄)	BrO ₃ ⁻ , HClO, HClO ₂ (1:100); ClO ₃ ⁻ , ClO ₄ ⁻ , HIO ₄ (1:200)
HIO ₄ (1M H ₂ SO ₄)	HClO, HClO ₂ , ClO ₃ ⁻ , ClO ₄ ⁻ , BrO ₃ ⁻ , IO ₃ ⁻ (1:100)

Примечание: * – для содержаний HClO, ClO₂⁻, ClO₃⁻, BrO₃⁻, IO₃⁻, HIO₄ – 1·10⁻³ мг/л; ClO₄⁻ – 5·10⁻¹ мг/л; приведены формы оксогоалогенов для указанной кислотности среды.

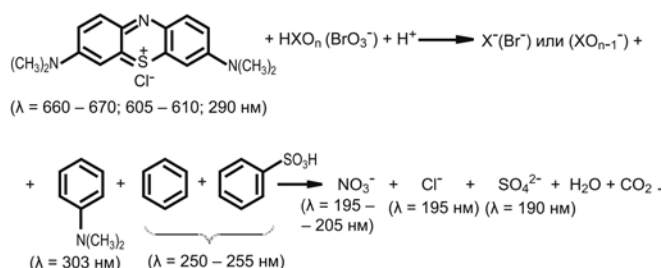


Рис. 5. Схема деструктивного окисления метиленового голубого оксоформами галогенов (на примере редокс-системы BrO₃⁻/Br⁻): HXO_n (XO_n⁻) – окисленные; X⁻ (XO_{n-1}⁻) – восстановленные формы галогена X; в скобках приведены аналитические длины волн

деструкции установлено образование ионов соответствующего галоида или оксогоалогена с меньшей степенью окисления хлора, брома или иода по сравнению с исходной оксоформой окислителя.

В работе использовали несколько способов повышения избирательности фотометрического редокс-определения оксогоалогенов (табл. 3). Основным является изменение кислотности реакционной смеси, влияющей на значения формальных электродных потенциалов оксоформ хлора, брома, иода и метиленового голубого. Немаловажное значение для бром- и иодсодержащих аналитов имеют процессы их окисления до свободных галогенов,

Таблица 5

Результаты определения (мг/л) гипохлорит- и хлорит-ионов в питьевой воде централизованного водоснабжения* ($n = 5$; $P = 0.95$)

Оксоформы хлора	Найдено	Добавлено	Определено с добавкой
Гипохлорит	0.10 ± 0.02	0.10	0.18 ± 0.02
		0.15	0.22 ± 0.02
		0.20	0.30 ± 0.03
Хлорит	0.06 ± 0.01	0.05	0.12 ± 0.02
		0.10	0.14 ± 0.02
		0.15	0.20 ± 0.02

Примечание: * – содержание других оксоформ галогенов меньше пределов обнаружения.

усиливающих процессы деструкции метиленового голубого. Кроме этого, использовали свойство аддитивности оптической плотности (смесь HClO и HClO₂), а также кинетические особенности редокс-реакций с участием IO₃⁻. В табл. 4 приведены допустимые отношения масс сопутствующих оксоформ при определении каждого из искомым аналитов.

Правильность результатов анализа питьевой воды (табл. 5 и 6) подтверждена независимыми методами (для гипохлорита – иодометрическим титрованием, для хлорит-ионов – методом ионной хроматографии), а также способом добавок. Различие в полученных значениях связано со случайными погрешностями, поскольку эта разность входит в доверительный интервал рассчитанной величины с добавкой и без нее. Вычисление массовой концен-

Таблица 6

Результаты анализа бутилированной природной воды на содержание бромат- и иодат-ионов (мг/л) ($n = 5$; $P = 0.95$)

Аналит	Природная вода	Найдено	Добавлено	Определено с добавкой
Бромат-ионы	«Родники России»(*)	(9.5 ± 0.9)·10 ⁻³	5.0·10 ⁻³	(1.6 ± 0.2)·10 ⁻²
			1.0·10 ⁻²	(2.1 ± 0.2)·10 ⁻²
			1.5·10 ⁻²	(2.5 ± 0.3)·10 ⁻²
Бромат-ионы	«Ессентуки № 4»(**)	(4.5 ± 0.5)·10 ⁻³	5.0·10 ⁻³	(1.0 ± 0.1)·10 ⁻²
			1.0·10 ⁻²	(1.6 ± 0.2)·10 ⁻²
			1.5·10 ⁻²	(2.0 ± 0.2)·10 ⁻²
Иодат-ионы ***	«Родники России»	(6.5 ± 0.5)·10 ⁻²	5.0·10 ⁻²	(1.10 ± 0.05)·10 ⁻¹
			1.0·10 ⁻¹	(1.55 ± 0.07)·10 ⁻¹
			1.5·10 ⁻¹	(2.2 ± 0.1)·10 ⁻¹
Иодат-ионы	«Ессентуки № 4»	(1.5 ± 0.2)·10 ⁻³	2.0·10 ⁻³	(3.3 ± 0.2)·10 ⁻³
			5.0·10 ⁻³	(6.7 ± 0.5)·10 ⁻³
			7.0·10 ⁻³	(8.0 ± 0.6)·10 ⁻³

Примечания: * – столовая вода; ** – лечебно – столовая вода, г. Ессентуки; *** – содержание периодат-ионов (1.5-2.0)·10⁻³ мг/л; концентрация оксоформ хлора меньше пределов обнаружения.

трации каждого из оксосоединений хлора, брома и иода проводили с использованием соответствующих градуировочных функций (табл. 2). Относительная погрешность результатов: 5-7 % при определении одного или двух аналитов в смеси; при последовательном определении семи оксогоалогенов суммарная погрешность не превышала 10-15 % (норматив определений 20-30 %). Пределы обнаружения в принятых условиях эксперимента рассчитывали по 3s-критерию и уравнениям градуировочных зависимостей (коэффициенты линейных корреляций 0.97-0.99) [16]. Чувствительность и избирательность фотометрического редокс-определения с метиленовым голубым оксоанионов хлора, брома и иода превосходят аналогичные аналитические характеристики известных фотометрических методик.

Выводы

Предложено физико-химическое описание окислительно-восстановленных реакций в растворах различной кислотности, содержащих тиазиновый краситель метиленовый голубой и оксосоединения хлора, брома, иода.

Причиной формирования аналитического сигнала при фотометрическом редокс-определении гипохлорита, хлорита, перхлората, бромата, иодата и периодата является окислительная деструкция метиленового голубого оксогоалогенами, что приводит к обесцвечиванию реакционной смеси.

Найдены оптимальные условия и дана оценка предельных возможностей фотометрического определения с метиленовым голубым оксосоединений хлора, брома и иода в различных степенях окисления.

Выполнен анализ питьевой воды централизованного водоснабжения и бутилированной воды на содержание некоторых оксоформ галогенов. Правильность анализа подтверждена способом добавок.

ЛИТЕРАТУРА

- Guidelines for drinking-water quality. Third edition, incorporating the first and second addenda. V. 1. Recommendations. Geneva. World Health Organization. 2008. 515 p.
- СанПиН 2.1.4.1074-01. Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды централизованного водоснабжения. Контроль качества. М: Минздрав России, 2002. 103 с.
- Snyder S.A., Vanderford B.J., Rexing D.J. Trace analysis of bromate, chlorate, iodate and perchlorate in natural and bottled waters // *Environ. Sci. Technol.* 2005. V. 39, № 12. P.4586-4593.
- Binghui Z., Zhixiong Z., Ying J. Ion chromatographic determination of trace iodate, chlorite, chlorate, bromate and nitrite in drinking water using suppressed conductivity detection and visible detection // *J. Chromatogr. A.* 2006. V. 1118, № 1. P. 106-110.

- Bromate analysis in groundwater and wastewater samples / R. Butler [et al.] // *J. Environ. Monit.* 2005. V. 7, № 10. P. 999-1006.
- Ensafi A.A., Dehaghi G.B.. Flow-injection simultaneous determination of iodate and periodate by spectrophotometric and spectrofluorometric detection // *Anal. Sci.* 2000. V. 16. № 1, P. 61-64.
- Простой спектрофотометрический метод определения гипохлорита с помощью тионина / Б. Нараяна [и др.] // *Журн. аналит. химии.* 2005. Т.60, № 8. С. 798-801.
- Hosseini S.G., Pourmortazavi S.M., Grohivand Kh. Spectrophotometric determination of chlorate ions in drinking water // *Desalination.* 2009. V. 245, № 1-3. P. 298-305.
- Afkami A., Madrakian T., Zarei A.R. Spectrophotometric determination of periodate, iodate and bromate mixtures, based on their reaction with iodide. // *Anal. Sci.* 2001. V. 17, № 10. P. 1199-1202.
- Теоретическое обоснование и исследование избирательности фотометрического определения оксоанионов хлора с использованием редокс – индикаторов / Е.В. Елипашева [и др.] // *Аналитика и контроль.* 2012. Т.16, №1. С. 75-83.
- Турьян Я.И. Окислительно-восстановительные реакции и потенциалы в аналитической химии. М.: Химия, 1989. 248 с.
- Индикаторы / Под ред. Э. Бишоп. Т.2. М.: Мир, 1976. 446 с.
- Hang P.T., Bringley G.W. Methylene blue absorption by clay minerals. Determination of surface areas and cation exchange capacities (clay-organic studies XVIII) // *Clays and Clay Minerals.* 1970. V.18, № 4. P. 203-212.
- Балыкин В.П., Ефремова О.А., Булатов А.В. Адсорбция метиленового синего и метиленового желтого на углеродной поверхности // *Вестник Челябинского государственного университета. Серия 4. Химия.* 2004. № 1, С. 46-54.
- Объемный анализ. Т. III. Практическая часть. Методы окисления-восстановления. М.: Госуд. научно-техн. изд-во химической литературы. 1961. 840 с.
- Дерффель К. Статистика в аналитической химии. М.: Мир, 1994. 268 с.
- Wang Q., Tian S.L., Cun J. Degradation of methylene blue using a heterogeneous Fenton process catalyzed by ferrocene // *Desalin. Water Treat.* 2013. V. 51, № 28-30. P. 5821-5830.
- Salem I.A., El-Maazawi M.S. Kinetics and mechanism of color removal of methylene blue with hydrogen peroxide catalyzed by some supports alumina surfaces // *Chemosphere.* 2000. V. 41, № 8. P. 1173-1180.
- Photocatalytic degradation pathway of methylene blue in water / Houas A. [et al.] // *Applied Catalysis B: Environmental.* 2001. V. 31, № 2. P. 145-157.
- Azmat R., Saeed A. Catalytic degradation of methylene blue by nanostructured CrO(OH) prepared by hydrothermal method // *Eur. Chem. Bull.* 2014. V. 3, № 5. P. 417-421.
- Файлль Ф, Ангер В. Капельный анализ неорганических веществ. В 2 т. М.: Мир, 1976. Т.1. 390 с.; Т.2. 320 с.

REFERENCES

- Guidelines for drinking-water quality. Third edition, incorporating the first and second addenda. V. 1. Recommendations. Geneva. World Health Organization. 2008. 515 p.

2. SanPiN 2.1.4.1074-01. *Pit'evaia voda. Gigienicheskie trebovaniia k kachestvu vody tsentralizovannogo vodosnabzheniia. Kontrol' kachestva*. [SanPiN 2.1.4.1074-01. Drinking water. Hygienic requirements to water quality in centralized water supply. Quality control]. Moscow, Ministry of Health of Russia, 2002. 103 p. (in Russian).
3. Snyder S.A., Vanderford B.J., Rexing D.J. Trace analysis of bromate, chlorate, iodate and perchlorate in natural and bottled waters. *Journal of Environmental Science and Technology*, 2005, vol. 39, no. 12, pp. 4586-4593. doi:10.1021/es047935q.
4. Binghui Z., Zhixiong Z., Ying J. Ion chromatographic determination of trace iodate, chlorite, chlorate, bromate and nitrite in drinking water using suppressed conductivity detection and visible detection. *J. Chromatogr. A*, 2006, vol. 1118, no. 1, pp. 106-110. doi:10.1016/j.chroma.2006.01.139.
5. Butler R., Lytton L., Godley A.R., Ibtisam E., Tothilla I.E., Cartmell E. Bromate analysis in groundwater and wastewater samples. *Journal of Environmental Monitoring*, 2005, vol. 7, no. 10, pp. 999-1006. doi:10.1039/B505833C.
6. Ensafi A.A., Dehaghi G.B.. Flow-injection simultaneous determination of iodate and periodate by spectrophotometric and spectrofluorometric detection. *Anal. Sci.*, 2000, vol. 16, no. 1, pp. 61-64. doi:http://dx.doi.org/10.2116/analsci.16.61.
7. Naraiana B., Mendalin Met'iu, Vipin K., Sreekumar N.V., Tom Cherian. [An easy spectrophotometric method for the determination of hypochlorite using thionin]. *Journal of Analytical Chemistry*, 2005, vol. 60, no. 8, pp. 798-801 (in Russian).
8. Hosseini S.G., Pourmortazavi S.M., Grolivand Kh. Spectrophotometric determination of chlorate ions in drinking water. *Desalination*, 2009, vol. 245, no. 1-3, pp. 298-305. doi:10.1016/j.desal.2008.06.021.
9. Afkami A., Madrakian T., Zarei A.R. Spectrophotometric determination of periodate, iodate and bromate mixtures, based on their reaction with iodide. *Anal. Sci.*, 2001, vol. 17, no. 10, pp. 1199-1202. doi:10.2116/analsci.17.1199.
10. Elipasheva E.V., Naianova E.V., Kulikov P.N., Sergeev G.M., Sergeeva V.P. [Theoretical assumptions and research selectivity of photometric selective determination of chlorine oxoanions using redox indicator]. *Analitika i kontrol'* [Analysis and control], 2012, vol.16, no. 1, pp. 75-83 (in Russian).
11. Tur'ian Ia.I. *Okislitel'no-vosstanovitel'nye reaktsii i potentsialy v analiticheskoi khimii* [Redox reactions and potentials in analytical chemistry]. Moscow, Khimia Publ, 1989. 248 p. (in Russian).
12. Bishop E. *Indikatory T.2* [Indicators Vol. 2.]. Moscow, Mir, 1976. 446 p. (in Russian).
13. Hang P.T., Bringley G.W. Methylene blue absorption by clay minerals. Determination of surface areas and cation exchange capacities (clay-organic studies XVIII). *Clays and Clay Minerals*, 1970, vol. 18, no. 4, pp. 203-212. doi:10.1346/CCMN.1970.0180404.
14. Balykin V.P., Efremova O.A., Bulatov A.V. [Adsorption of methylene blue and methylene yellow on the carbon surface]. *Vestnik Cheliabinskogo gosuniversiteta. Seriya 4. Khimiia*. [Bulletin of the Chelyabinsk state University. Series 4. Chemistry], 2004, no. 1, pp. 46-54.
15. Kol'tgof I.M., Belcher Z., Stenger V.A., Matsuiama Dzh. *Ob'emnyi analiz. T. III. Prakticheskaiia chast'. Metody okisleniia-vosstanovleniia* [Volumetric analysis. Vol. III. The practical part. Methods of oxidation-reduction, Moscow, Gosud. nauchno-tekhn. izd-vo khimicheskoi literatury, 1961. 840 p. (in Russian).
16. Derffel' K. *Statistika v analiticheskoi khimii* [Statistics in analytical chemistry]. Moscow, Mir, 1994. 268 p. (in Russian).
17. Wang Q., Tian S.L., Cun J. Degradation of methylene blue using a heterogeneous Fenton process catalyzed by ferrocene. *Desalin. Water Treat.*, 2013, vol. 51, no. 28-30, pp. 5821-5830. doi:10.1080/19443994.2012.763047.
18. Salem I.A., El-Maazawi M.S. Kinetics and mechanism of color removal of methylene blue with hydrogen peroxide catalyzed by some supports alumina surfaces. *Chemosphere*, 2000, vol. 41, no.8, pp. 1173-1180. doi:10.1016/S0045-6535(00)00009-6.
19. Houas A., Lachheb H., Ksibi M., Elaloui E., Guillard C., Herrmann J-M. Photocatalytic degradation pathway of methylene blue in water. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2001, vol. 31, no. 2, pp. 145-157. doi:10.1016/S0926-3373(00)00276-9.
20. Azmat R., Saeed A. Catalytic degradation of methylene blue by nanostructured CrO(OH) prepared by hydrothermal method. *Eur. Chem. Bull.*, 2014, vol. 3, no. 5. pp. 417-421.
21. Faigl' F. Anger V. Kapel'nyi analiz neorganicheskikh veshchestv. [Drip analysis of inorganic substances]. V 2 t. Moscow, Mir, 1976. T. 1. 390 p.; T. 2. 320 p. (in Russian).